



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B32B 25/20, A61L 15/01</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/59816</p> <p>(43) 国際公開日 1999年11月25日(25.11.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02479</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月13日(13.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/134923 1998年5月18日(18.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 富士薬品(FUJIYAKUHIN CO., LTD.)(JP/JP) 〒331-8508 埼玉県大宮市桜木町4丁目383番地 Saitama, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 村松 宏(MURAMATSU, Hiroshi)(JP/JP) 〒191-0055 東京都日野市西平山5-27-10 Tokyo, (JP) 藤本正哉(FUJIMOTO, Masaya)(JP/JP) 〒154-0003 東京都世田谷区野沢4-13-19 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 有賀三幸, 外(ARUGA, Mitsuyuki et al.) 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, DE, GB, KR, SG, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: SILICONE SHEET AND SURGICAL BANDAGE MANUFACTURED USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 シリコンシート及びこれを用いた外科用包帯</p> <p>(57) Abstract A silicone sheet comprising a silicone gel layer and a silicone elastomer layer, wherein the layers are formed in one-piece so that the sheet has a continuous heterogeneous phase structure, a surgical bandage manufactured using the sheet and a method for manufacturing the bandage. The bandage is excellent in stickiness to an affected part, protecting property and following property, and also is excellent in mechanical strength as a whole, and can be produced with efficiency and be handled with great ease.</p>		

(57)要約

本発明は、シリコーンゲル層とシリコーンエラストマー層とが連続的な異相構造を有するように一体成型されているシリコーンシート、これを用いた系外科用包帯及びその製造法に関する。

この包帯は患部への粘着性、保護性及び追従性に優れ、かつ全体としての物理的強度に優れ、効率よくこれを製造でき、取り扱い作業性に極めて優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロベニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

シリコンシート及びこれを用いた外科用包帯

技術分野

本発明は適用患部に対する粘着性、保護性及び追随性に優れ、かつ物理的強度にも優れたシリコンシート、これを用いた外科用包帯及びその製造法に関する。

背景技術

火傷やその他の外傷等の傷害を受けた皮膚を保護し、傷の治癒を促進させる目的で外科用包帯が使用される。かかる外科用包帯のうち、肥厚性瘢痕やケロイド等の治療には、その患部を外界から完全に保護しつつ関節運動等の機能が妨げられないようにする目的で圧迫包帯が広く使用されている。しかし、この圧迫包帯は関節運動等に追随できず、患者の運動機能を損なわせるという問題がある。これに対し、Burns, 第9巻, p 201-204には、人体の外形に容易に適合し粘着し得るシリコンゲルの応用が記載されている。

しかしながら、かかるシリコンゲルは、強い粘着性と良好な追随性を有するが故にべたついて取り扱いにくく、物理的強度が弱く、シートにしたときに破れてしまうという問題がある。この物理的強度を補完すべく、特開平3-75055号公報では、ゲルシートの内部又は一方の面に織布や不織布又はフィルムを補強剤として使用している。しかし、フィルムや不織布ではせっかくのシリコンゲルシートの追随性を著しく損なうことになり、また縮み加工されたガーゼを使用すると補強性が弱くなり、追随性も満足されるものではない。また、特開平1-34370号公報にはシリコンゲルシートとシリコンエラストマーの積層品が提案され、上記欠点はある程度改良されたが、まだ充分とは言えない。この提案ではシリコンエラストマーは予めカレンダー等でシート又は

フィルム状に成形加工された上でシリコーンゲルシートと積層されるという工程が必要である。このシリコーンエラストマーフィルムは加工上の制限から0.1 mm以下の厚さとすることは困難で、これでは追従性において満足すべき性能が得られ難い。

従って本発明の目的はシリコーンゲル本来の粘着性、患部保護性、患部追従性に優れた性能を保ちつつ、シリコーンゲルシートの物理的強度を向上させ、取り扱いが容易で、更に皮膚障害又は疾病の予防治療的に優れた外科用包帯を提供することにある。

発明の開示

本発明者らは種々検討した結果、シリコーンゲル層とシリコーンエラストマー層とを一体成型して、両層の界面を連続的な異相構造とすることにより、皮膚への適用面においてはシリコーンゲルの優れた性能を保ち、かつ他方の面では粘着性がなく、取り扱いが容易で全体としての物理的強度が増強された外科用包帯として有用なシリコーンシートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、シリコーンゲル層とシリコーンエラストマー層とが連続的な異相構造を有するように一体成型されていることを特徴とするシリコーンシート、該シートからなる外科用包帯、及びその製造法を提供するものである。

尚、本願発明において、シリコーンゲルとは、オルガノポリシロキサンを主成分とする架橋密度の低い硬化物であって、J I S K 2 2 2 0あるいはA S T M

D 1 4 0 3 (1/4 コーン) による針入度が10以上(通常10~200程度)のものを意味する。これは、J I S K 6 3 0 1による硬度測定では測定値(ゴム硬度値)が0となり、有効なゴム硬度値を示さない程低硬度(即ち、軟らか)であるものに相当する。一方、シリコーンエラストマーとは、上記シリコーンゲルに比べて架橋密度が比較的高い、オルガノポリシロキサンを主成分とする

ゴム状硬化物（弾性体）であって、上記の J I S K 6 3 0 1 による有効なゴム硬度値（ > 0 ）を示すものを意味する。また、シリコーンゲル組成物、シリコーンエラストマー組成物とは、それぞれ、硬化して上記のシリコーンゲル、シリコーンエラストマーを与える、未硬化（硬化前）の組成物を意味するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のシリコーンシートは、シリコーンゲル層とシリコーンエラストマー層とで構成され、両層の界面が連続的な異相構造を有するものであるが、当該連続的な異相構造はシリコーンゲル層が硬化度合（架橋密度）が比較的低いポリオルガノシロキサン層であり、シリコーンエラストマー層が硬化度合（架橋密度）が相対的に高いポリオルガノシロキサン層であり、その界面の硬化度合（架橋密度）を連続的に変化させることで形成される。より好ましくは、本発明のシリコーンシートは主体がシリコーンゲルシートからなり、このシートの片面にシリコーンエラストマー皮膜が形成され、両者の界面は徐々に架橋密度が高くなることにより、ゲルからエラストマーへ連続的な異相構造をとる。本発明のシリコーンシートを外科用包帯として使用する場合には、シリコーンゲル層を皮膚への適用面とする。

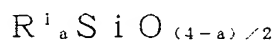
本発明におけるシリコーンゲル層は、付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を硬化させて形成される層であり、シリコーンエラストマー層は、このシリコーンゲル層を形成するのに使用し得る付加反応硬化型シリコーンゲル組成物に、更にシリコーン架橋剤を加えてなるシリコーンエラストマー組成物を硬化させて架橋密度を増すことにより形成される層であるのが好ましい。ここで、一般的にはシリコーンゲル層を形成する付加反応硬化型シリコーンゲル組成物と、シリコーンエラストマー層を形成する付加反応硬化型シリコーンエラストマー組成物とは相異なる組成物でもよいが、シリコーンゲル層を形成するのに使用した該付加反応硬化型シリコーンゲル組成物に、更にシリコーン架橋剤を加えることにより得られ

る付加反応硬化型シリコーンエラストマー組成物を使用するのが好ましい。

付加反応硬化型シリコーンゲル組成物としては、(イ) 1分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を平均して、少なくとも0.5個有するポリオルガノシロキサン、(ロ) 1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン（ただし上記アルケニル基と上記珪素原子結合水素原子の和は5以上）及び(ハ) 付加反応触媒を主成分としてなる付加反応硬化型シリコーンゲル組成物であって、(イ) 成分中のアルケニル基1個に対し、(ロ) 成分中の珪素原子に結合した水素原子が0.5～0.98個となるように配合した組成物が好ましい。

より好ましい付加反応硬化型シリコーンゲル組成物としては、以下の(A)～(D)成分からなる組成物が挙げられる。

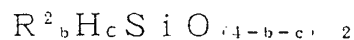
(A) 以下の平均組成式で示される、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサン。



(R^1 は置換又は非置換の1価炭化水素基を示すが、その一部はアルケニル基であり、 a は1.85～2.4の数である。)

アルケニル基は架橋反応に寄与する官能基であり、1分子中の珪素原子に対して0.001mol%～1.00mol%の範囲で必要である。

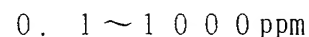
(B) 以下の平均組成式で示されるポリハイドロジェンシロキサン。



(R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない、置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、 b は0.7～2.2、 c は0.01～1.2であって $b+c=1\sim2.5$ を満足する数である。)

ここで、(B)成分中のSiH基（即ち珪素原子に結合した水素原子）の量は組成物中のアルケニル基1モルに対して0.5～0.98モルとなる量である。

(C) 白金又は白金化合物からなるヒドロシリル化反応触媒



(D) 付加反応抑制剤

0 ～ 50 重量部

上記 R^1 に含まれるアルケニル基としては、重合性ビニル基を有するアルケニル基であれば特に限定されず、例えばビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等の炭素数 2 ～ 4 程度の低級アルケニル基が挙げられるが、ビニル基が特に好ましい。また、当該アルケニル以外の R^1 で示される置換又は非置換の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基や、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子で置換した、クロロメチル基、トリフルオロプロピル基などのハロゲン置換アルキル基等が挙げられるが、これらのうち、炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基、フェニル基等が好ましく、特にメチル基が好ましい。

R^2 で示される置換又は非置換の 1 価炭化水素基としては、前記した R^1 のうちアルケニル基以外の基として例示したものと同一ものを挙げることができ、好ましくは炭素数 1 ～ 6 程度のアルキル基、フェニル基等が挙げられるが、特にメチル基が好ましい。

上記 (C) 成分の白金もしくは白金化合物からなるヒドロシリル化反応触媒は、従来公知のものでよく、塩化白金酸、塩化白金もしくはこれより誘導される各種錯体がこれにあたる。

これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体等が例示されるが好適にはビニルシロキサンの白金錯体を使用される。この際の添加量は、白金金属として (A) 成分、(B) 成分の合計に対して 0.1 ～ 1000 ppm になるように添加する。白金金属量が (A) 成分、(B) 成分の合計の 0.1 ppm に満たないと硬化反応が十分に進行せず、1000 ppm を超えると経済的に不利となる。

上記（D）成分の付加反応抑制剤として、50部までのビニル基含有オルガノポリシロキサン、アセチレンアルコール、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物からなる一群から選択した付加反応制御剤を添加しても良い。

本発明のシリコーンシートは、例えば付加反応硬化型シリコーンゲル組成物（シリコーンゲルとなる組成物）をシート状とし、硬化したのち又は硬化前にその上に、更にシリコーン架橋剤を塗布又はスプレーした後、硬化させることにより製造できる。また、付加反応硬化型シリコーンエラストマー組成物（シリコーンエラストマーとなる組成物）を薄膜状に展開し、硬化させずにその上に付加反応硬化型シリコーンゲル組成物（シリコーンゲルとなる組成物）を注入してシート状となしこれらを同時に硬化させることによっても製造できる。

上記の方法において、シリコーン架橋剤は任意の溶媒で希釈して用いても構わない。

前者の方法においてシリコーン架橋剤の塗布にあたっては刷毛類を使用し、スプレーは通常の霧吹き器で充分である。ここで、このシリコーン架橋剤を塗布又はスプレーした部分には、硬化してシリコーンエラストマーとなるシリコーンエラストマー組成物が生成している。この後加熱又は室温で放置することにより硬化させることで、連続的な異相構造を有するシートが得られる。また、後者の方法において、付加反応硬化型シリコーンゲル組成物の注入は、付加反応硬化型シリコーンエラストマー組成物の薄膜の表面に重層するように行うのが好ましい。

上記の方法のうち、シリコーンエラストマーとなる組成物とシリコーンゲルとなる組成物は、同時に硬化させるのが、硬化進行中に両者の境界が消失し、最終的な硬化物は連続的な異相構造を有する様になることから好ましい。また、シリコーンエラストマーとなる組成物は、透明から半透明のものをを用いた方が、外科用包帯としての臨床での使用に際して患部が包帯上から観察でき、望ましい。

簡便且つ具体的な製造法としては、PET製のトレーを用意しておき、これにシリコンエラストマーとなる組成物を流し込み、硬化させずに引き続きシリコンゲルとなる組成物を流し込む。これを熱風循環型オーブン等で加熱硬化させ、取り出して上部ゲル面にポリエチレンフィルムのようなセパレーターを被せてパッケージングし、製品とするといった方法が挙げられる。

かくして得られる本発明シリコンシートのシリコンゲル層の硬度はJIS K 2220あるいはASTM D 1403（1/4 コーン）に規定される針入度が10以上、特に20～200であるのが好ましい。この針入度が10未満であると、粘着性、形状追随性に乏しく、逆に針入度が200を超えると、あまりにも柔らかすぎるために得られるゲルの取り扱いが極めて困難となる。本発明のシートのシリコンゲル層は一般に粘着性を有するが、その粘着力は特に限定されない。一方、シリコンエラストマー層は、粘着性はないか、又は極めて低いものである。

本発明シートは、その片面がシリコンゲル層となっているので、凹凸のある面への密着性に優れており、かかる必要性のある種々の用途に用いることができるが外科用包帯として用いるのが好ましい。これを外科用包帯として用いる場合は、ゲル面に剥離性材料を貼着しておき、使用直前にこれを剥がして使用することが望ましい。このような剥離材として、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの有機樹脂フィルム、これらの有機樹脂を被覆した紙、フロロシリコン処理したフィルム／紙等が挙げられる。

本発明シートからなる外科用包帯の寸法は特に限定されないが、外科用包帯としての取り扱い上1mmから5mmの厚さであることが望ましい。

実施例

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が30で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの3ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの5.5g、及び塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合し、ポリエチレンフィルム上で5mmの厚さになるようにシート状となし、硬化前にその上に平均重合度が12で1分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルヒドロジェンシロキサン単位として10個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンをスプレーした後、80℃/30minで硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追随性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 2

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が30で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの3ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの5.5g、及び塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合し、ポリエチレンフィルム上で5mmの厚さになるようにシート状となし、硬化前にその上に平均重合度が12で1分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルヒドロジェンシロキサン単位として10個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンの10%ヘキサン溶液をスプレーした後、80℃/30minで硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレ

ンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追隨性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 3

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン9.4g、平均重合度が90で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの30ユニットがメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの0.4g、平均重合度が20で両末端がジメチルハイドロジェンシロキシ基で封鎖されたポリジメチルシロキサン5.0g、及び塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合し、ポリエチレンフィルム上で5mmの厚さになるようにシート状となし、硬化前にその上に平均重合度が12で1分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルハイドロジェンシロキサン単位として10個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンの10%ヘキサン溶液をスプレーした後、80℃/30minで硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、粘着性が高く、患部への追隨性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 4

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン8.3g、平均して片末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、もう一方の末端がトリメチルシリル基で封鎖された、25℃で750cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン1.0g、平均重合度が90で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの30ユニットがメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの0.25g、平均重合度が20で両末端がジメチルハイドロジェンシロキシ基で封鎖され

たポリジメチルシロキサン 6.0 g、及び塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、ポリエチレンフィルム上で 5 mm の厚さになるようにシート状となし、硬化前にその上に平均重合度が 1.2 で 1 分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルヒドロジェンシロキサン単位として 10 個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンの 10 % ヘキサン溶液をスプレーした後、80℃/30 min で硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、粘着性が高く、患部への追従性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 5

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で 1000 cS の粘度を有するポリジメチルシロキサン 100 g、平均重合度が 3.0 で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの 3 ユニットがメチルヒドロジェンシロキシサン単位で構成されたもの 5.5 g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、ポリエチレンフィルム上で 5 mm の厚さになるようにシート状となし、一旦 80℃/15 min の加熱である程度硬化させたのちに、その上に平均重合度が 1.2 で 1 分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルヒドロジェンシロキサン単位として 10 個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンを刷毛にて塗布し、80℃/30 min で硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追従性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 6

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で 1000 cS の粘度

を有するポリジメチルシロキサン 100 g、平均重合度が 30 で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの 3 ユニットがメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの 5.5 g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、ポリエチレンフィルム上で 5 mm の厚さになるようにシート状となし、一旦 80 °C / 15 min の加熱で流動性がなくなるまで硬化させたのちに、その上に平均重合度が 12 で 1 分子中に珪素原子に結合した水素原子をメチルハイドロジェンシロキサン単位として 10 個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを刷毛にて塗布し、室温で一日放置して硬化させたところ、上面にシリコーンエラストマー層を有するゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されており、ポリエチレンフィルムからの取り外し、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追従性に優れたシリコーンゲル包帯となった。

実施例 7

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25 °C で 3000 cS の粘度を有するポリジメチルシロキサン 100 g、平均重合度が 90 で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの 30 ユニットがメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの 1.2 g、表面をジメチルジクロロシランで処理した表面積が 200 m²/g の煙霧状シリカ 5.5 g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、これを PET 製フィルム上で 0.1 mm 厚の薄膜状に展開し、硬化させずにその上に更に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25 °C で 1000 cS の粘度を有するポリジメチルシロキサン 100 g、平均重合度が 30 で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの 3 ユニットがメチルハイドロジェンシロキサン単位で構成されたもの 5.5 g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合して注入し、全体として 5 mm の厚さになるようにシー

ト状となし、80℃/30minで同時に硬化させたところ、連続異相構造を有するゲル/エラストマーシートが得られた。このシートは下面に伸び性に優れるシリコンエラストマーが形成され、上面に粘着性のゲル面が形成されており、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追従性にも優れたシリコンゲル包帯であった。

実施例 8

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で30000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が90で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの30ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの1.2g、表面をジメチルジクロロシランで処理した表面積が200m²/gの煙霧状シリカ5.5g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合し、これを深さ6mmのPET製トレイ内で0.1mm厚の薄膜状に展開し、硬化させずにその上に更に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が30で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの30ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの5.5g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合して注入し、全体として5mmの厚さになるようにシート状となし、80℃/30minで同時に硬化させたところ、連続異相構造を有するゲル/エラストマーシートが得られた。この後ジェル面にエンボス加工を施したポリエチレンフィルムをセパレーターとして乗せ、トレイ上端と接触する周辺部をヒートシールしてパッケージした。このシートは下面に伸び性に優れるシリコンエラストマーが形成され、上面に粘着性のゲル面が形成されており、使用直前まで密封されているために衛生的であり、包帯としての取り扱いが容易で、患部への追従性にも優れたシリコンゲル包帯であった。

実施例 9

シリコーンエラストマー層としてKE1300T（信越化学工業製）、RTVシンナー及びCX-32-1664（信越化学工業製）を10：3：1.5の割合に秤量の上、均一に混合した調製液1を、深さ1cmのPP容器の底面及び側面に均一になるように塗布した。

別途、シリコーンゲル層としてKE1051A（信越化学工業製）、とKE1051B（信越化学工業製）を1：1の割合に秤量の上、均一に混合した調製液2を、調製液1の8.75倍量秤り取り、調製液1を塗布したPP容器へ注いだのち、80℃で2時間、加熱して硬化させ、上面のみが粘着性を有し、容器に接した底面及び側面が粘着せず、このまま蓋又はシールを施し、商品とすることの可能なシリコーンゲルシートを製造した。

比較例 1

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が30で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの3ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの5.5g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度10ppmになるように混合し、ポリエチレンフィルム上で5mmの厚さになるようにシート状となし、80℃／30minで硬化させたところ、ゲル状シートが得られた。このシートは上面にシリコーンエラストマーが形成されていないため、包帯としての取り扱いが困難で、治療作業中に破断してしまった。

比較例 2

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で1000cSの粘度を有するポリジメチルシロキサン100g、平均重合度が30で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの3ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの5.5g、塩化白金酸から

誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、不織布を下に敷いた容器内で 5 mm の厚さになるようにシート状となし、80℃/30 min で硬化させたところ、ゲル状シートが得られた。このシートは下面に不織布で補強がなされており、取り扱いが容易ではあったが、患部への追随性に劣り、シリコーンゲル包帯としては満足できる性状ではなかった。

比較例 3

JIS-A 硬度 30 のシリコーンエラストマーシートを 0.2 mm のフィルム状に成形したものを下に敷いた容器内で、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された、25℃で 1000 cS の粘度を有するポリジメチルシロキサン 100 g、平均重合度が 30 で両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンでそのうちの 3 ユニットがメチルヒドロジェンシロキサン単位で構成されたもの 5.5 g、塩化白金酸から誘導されたビニル基含有シロキサン錯体を白金濃度 10 ppm になるように混合し、5 mm の厚さになるようにシート状となし、80℃/30 min で硬化させたところ、積層ゲル/エラストマーシートが得られた。このシートは下面にシリコーンエラストマーで補強がなされており、取り扱いが容易ではあったが、シリコーンエラストマーの加工工程が煩雑であり、できあがったものの患部への追随性も劣り、シリコーンゲル包帯としては満足できる性状ではなかった。

産業上の利用可能性

本発明のシリコーンシートは、患部への粘着性、保護性及び追随性に優れ、かつ全体としての物理的強度に優れ効率よくこれを製造でき、取り扱い作業性に極めて優れ、外科用包帯として有用である。

請 求 の 範 囲

1. シリコーンゲル層とシリコーンエラストマー層とが連続的な異相構造を有するように一体成型されていることを特徴とするシリコーンシート。
2. シリコーンゲル層が付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を硬化させて形成される層であり、シリコーンエラストマー層が付加反応硬化型シリコーンゲル組成物に、更にシリコーン架橋剤を加えてなるシリコーンエラストマー組成物を硬化させて形成される層である請求項1記載のシリコーンシート。
3. シリコーンゲル層が、(イ) 1分子中に珪素原子に結合したアルケニル基を平均して少なくとも0.5個有するポリオルガノシロキサン、(ロ) 1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン(ただし上記アルケニル基と上記珪素原子結合水素原子の和は5以上)及び(ハ) 付加反応触媒を主成分としてなる付加反応硬化型シリコーンゲル組成物であって、(イ) 成分中のアルケニル基1個に対し、(ロ) 成分中の珪素原子に結合した水素原子が0.5～0.98個となるように配合した付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を硬化させて形成される層である請求項2記載のシリコーンシート。
4. シリコーン架橋剤が、1分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである請求項2又は3記載のシリコーンシート。
5. 請求項1～4のいずれか1項記載のシリコーンシートからなる外科用包帯。
6. 付加反応硬化型シリコーンゲル組成物をシート状とし、硬化したのち又は硬化前にその上にシリコーン架橋剤を塗布又はスプレーした後硬化させることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のシリコーンシートの製造法。
7. 付加反応硬化型シリコーンエラストマー組成物を薄膜状に展開し、硬化せずにその上に付加反応硬化型シリコーンゲル組成物を注入してシート状となし、

これらを同時に硬化させることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載のシリコンシートの製造法。

8. 付加反応硬化型シリコンゲル組成物が、(イ) 1 分子中に珪素原子に結合した低級アルケニル基を平均して少なくとも 0.5 個有するポリオルガノシロキサン、(ロ) 1 分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン（ただし上記アルケニル基と上記珪素原子結合水素原子の和は 5 以上）及び(ハ) 付加反応触媒を主成分としてなる付加反応硬化型シリコンゲル組成物であって、(イ) 成分中のアルケニル基 1 個に対し、(ロ) 成分中の珪素原子に結合した水素原子が 0.5 ～ 0.98 個となるように配合した組成物であり；シリコン架橋剤が 1 分子中に珪素原子に結合した水素原子を少なくとも 3 個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである請求項 6 又は 7 記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02479

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B32B25/20, A61L15/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B32B1/00-35/00, A61L15/00-33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 1-34370, A (Dow Corning France S.A.), 3 February, 1989 (03. 02. 89), All references & EP, 300620, A	1-8
A	JP, 9-207275, A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 12 August, 1997 (12. 08. 97), All references & EP, 799693, A	1-8
A	JP, 5-69512, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 March, 1993 (23. 03. 93), All references (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 July, 1999 (13. 07. 99)

Date of mailing of the international search report
27 July, 1999 (27. 07. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ B32B25/20, A61L15/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ B32B1/00-35/00, A61L15/00-33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926 - 1996 年
日本国公開実用新案公報 1971 - 1999 年
日本国実用新案登録公報 1996 - 1999 年
日本国登録実用新案公報 1994 - 1999 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 1-34370, A (ダウ・コーニング・フランス・ソシエ テ・アノニム), 3. 2月. 1989 (03. 02. 89), 全文 献&EP, 300620, A	1-8
A	JP, 9-207275, A (東レ・ダウコーニング・シリコーン 株式会社), 12. 8月. 1997 (12. 08. 97), 全文 献&EP, 799693, A	1-8
A	JP, 5-69512, A (信越化学工業株式会社), 23. 3 月. 1993 (23. 03. 93), 全文献 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 99

国際調査報告の発送日

27.07.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

印

4S

9633

電話番号 03-3581-1101 内線 3474